

**PAT-NO: JP411072961A**

**DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11072961 A**

**TITLE: COLOR TONER**

**PUBN-DATE: March 16, 1999**

**INVENTOR-INFORMATION:**

**NAME**

**NOMURA, MINORU**

**TAKAYANAGI, HITOSHI**

**HIRABAYASHI, KENICHI**

**ITO, TAKAYUKI**

**ITOTANI, KAZUO**

**YOSHIDA, MASAHIRO**

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

**NAME**

**COUNTRY**

**DAINIPPON INK & CHEM INC**

**N/A**

**APPL-NO: JP09234898**

**APPL-DATE: August 29, 1997**

**INT-CL (IPC): G03G009/09, G03G009/08 , G03G009/087**

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a color toner small in particle diameter and excellent in chargeability, image density, resolution property, etc.

**SOLUTION:** This color toner consists essentially of a colorant and a bonding resin and has such features that the average value of values of the degree of roundness of the particles is not less than 0.98, wherein the degree of roundness is defined as follows: the degree of roundness = (the circumference of the circle having the same area as the area obtained by the projection of the particle)/(the circumference of the figure obtained by the projection of the particle), the weight ratio of the colorant to the total weight of the colorant and the bonding resin is not less than 5 wt.%, and the volum average

**particle diameter is in a range of 2-6  $\mu$ m.**

**COPYRIGHT: (C)1999,JPO**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-72961

(43)公開日 平成11年(1999)3月16日

(51)IntCl.

識別記号

F I

G 0 3 G 9/09  
9/08  
9/087

G 0 3 G 9/08

3 6 1

3 2 5

3 3 1

3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-234898

(22)出願日

平成9年(1997)8月29日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 野村 実

埼玉県北足立郡伊奈町栄5-207-14

(72)発明者 高柳 均

千葉県千葉市花見川区花見川4-16-403

(72)発明者 平林 遼一

埼玉県蕨市錦町2-7-24

(72)発明者 伊東 孝之

東京都大田区東糺谷3-3-6-102

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カラーートナー

(57)【要約】

【課題】帯電性や、画像濃度、解像度等に優れた小粒径粉体カラーートナーを開発する。

【解決手段】着色剤(A)と結着用樹脂(B)を必須成分とする平均円形度(粒子投影面積と同じ面積の円の周長)/(粒子投影像の周長)で定義される円形度の平均値)が0.98以上の粒子(C)で、着色剤(A)の含有量が結着用樹脂(B)と着色剤(A)との合計重量に対し5重量%以上であることを特徴とする、体積平均粒径が2~6 $\mu$ mである粉体カラーートナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】着色剤（A）と結着用樹脂（B）を必須成分とする平均円形度（（粒子投影面積と同じ面積の円の周長）／（粒子投影像の周長）で定義される円形度の平均値）が0.98以上の粒子（C）で、着色剤（A）の含有量が結着用樹脂（B）と着色剤（A）との合計重量に対し5重量%以上であることを特徴とする、体積平均粒径が2～6μmである粉体カラートナー。

【請求項2】50%体積粒径／50%個数粒径が1.25以下で、かつ84%体積粒径／16%体積粒径の平方根が1.25以下という粒度分布を有し、着色剤（A）が結着用樹脂（B）に内包されている請求項1記載の粉体カラートナー。

【請求項3】粒子（C）に、無機酸化物微粒子が次式で示される量だけ外添されている請求項1あるいは2記載の粉体カラートナー。

## 【式1】

$$3.5714X^{-0.9942} \leq Y \leq 31.399X^{-0.9477}$$

〔ここでXは粒子（C）の体積平均粒径（μm）、Yは粒子（C）に対する外添量（重量%）。〕

【請求項4】結着用樹脂（B）がポリエステル系樹脂で、負極性の摩擦帯電性を有する請求項1、2あるいは3記載の粉体カラートナー。

【請求項5】結着用樹脂（B）がスチレン（メタ）アクリル樹脂で、負極性の摩擦帯電性を有する請求項1、2あるいは3記載の粉体カラートナー。

【請求項6】粒子（C）が、着色剤（A）と非水溶性の結着用樹脂（B）を必須成分とする有機溶媒溶液と、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色微粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られたものである請求項1、2、3、4あるいは5記載の粉体カラートナー。

【請求項7】粒子（C）が、着色剤（A）を分散させた重合性モノマーを、液媒体中で重合させて球形着色微粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られたものである請求項1、2、3あるいは5記載の粉体カラートナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電荷像現像やトナー飛翔記録などに使用するのに好適な、新規にして有用なる粉体カラートナーに関する。さらに詳細には、本発明は、良好な摩擦帯電性を有し、高品質な画像を形成しうる、小粒径にして高顔料濃度の粉体カラートナーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】静電荷像現像用の粉体トナーは、近年、解像度など画像品質の向上のためにますます小粒径化が重要となり種々技術開発が行われている。現在市販されている静電荷像現像用の粉体トナーの大部分は平均粒径

8～13μm程度であり、最も小粒径なもので7μm程度である（粒径の測定はコールターマルチサイザー（日科機器）による）。

【0003】現状の電子写真方式の複写機やプリンターの画質は、平版印刷や銀塩写真などに比べると格段に劣り、トナーサイドからこれらの画質を向上させる手段としては、さらなる小粒径化と優れた摩擦帯電性を有する粉体トナーの開発が求められており、その出現が待たれている。特に、カラートナー、とりわけフルカラートナーにおいてこれは極めて重要である。

【0004】ところで、粉体トナーの製法には、乾式法としては粉碎法があり、また湿式法としては重合法や、特開平5-66600号公報などに記載されているいわゆる転相乳化法などがある。粉碎法によるトナーでは、現状の粉碎機を用いた工業的生産では7μm程度が小粒径化の限界といわれている。勿論5μm程度の小粒径トナーも生産は可能であるが、コストアップになること、およびトナーの小粒径化に伴う摩擦帯電性や粉体流動性の悪化という問題があり実用的とはいえない。

【0005】重合法や乳化法などの湿式法では、粉体トナーの小粒径化は基本的には困難性はないといわれている。しかしながら、従来の湿式法トナーでは、上記のような通常の平均粒径（7～13μm程度）を持った粉碎法トナーの置き換えを主たる開発あるいは生産目標にしており、平均粒径が6μm程度以下の小粒径である粉体トナーについては、現在までのところ断片的にしか知られておらず、実用的な処方分は分かっていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電子写真方式の複写機やプリンターの静電荷像現像やトナー飛翔記録などに用いられる、摩擦帯電性に優れた2～6μm程度の小粒径粉体カラートナーの実用的処方を提供することである。これによりカラー複写機やカラープリンターの画像品質の向上が期待される。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、帯電性や、画像濃度、解像度等に優れた小粒径粉体カラートナーを開発すべく鋭意検討を重ねた結果、着色剤（A）と結着用樹脂（B）を必須成分とする平均円形度（（粒子投影面積と同じ面積の円の周長）／（粒子投影像の周長）で定義される円形度の平均値）が0.98以上の粒子（C）で、着色剤（A）の含有量が結着用樹脂（B）と着色剤（A）との合計重量に対し5重量%以上であることを特徴とする、体積平均粒径が2～6μmである粉体カラートナーが、上記課題を解決することを見いだした。

【0008】ここで、着色剤（A）が結着用樹脂（B）に内包されており、50%体積粒径／50%個数粒径が1.25以下で、かつ84%体積粒径／16%体積粒径の平方根が1.25以下という粒度分布を有するもの

3

は、この条件を満たしていない前記粉体カラートナーに比べて、カブリが極めて発生しにくい点で好ましく、また、粒子(C)の表面に無機酸化物微粒子が次式で示されるような範囲の量だけ外添されている前記記載の粉体カラートナーは、流動性や帯電性の点で、特に好適であることを見いだした。

【0009】

【式2】

$$3.5714X^{-0.9942} \leq Y \leq 31.399X^{-0.9477}$$

【0010】〔式中、Xは粒子(C)の体積平均粒径( $\mu\text{m}$ )、Yは粒子(C)に対する外添量(重量%)。〕

【0011】また、結着用樹脂(B)がポリエステル系樹脂、あるいはスチレン(メタ)アクリル樹脂で、負電性を発現する前記記載のカラートナーの場合に本発明は特に好適であることを見いだした。

【0012】さらに、粒子(C)が、着色剤(A)と非水溶性の結着用樹脂(B)を必須成分とする有機溶媒溶液と、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色微粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られたものである前記のような粉体カラートナー、あるいは粒子(C)が、着色剤(A)を分散させた重合性モノマーを、液媒体中で重合させて球形着色微粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られたものである前記のような粉体カラートナーが、粒度分布が良好で、摩擦帯電性に優れ、良好な画像を形成することを見いだし本発明を完成した。

【0013】尚、本発明の小粒径カラートナーは、電子写真法一成分現像剤としても、あるいは電子写真法二成分現像剤としても好適であり、またトナー飛翔方式の現像剤としても好適である。

【0014】以下に本発明を完成するに至った経緯と本発明の詳細を述べる。粉砕法による粉体トナーを小粒径化してゆく場合に、平均粒径が $6\mu\text{m}$ 程度から、急激に粉砕エネルギーコストが増大するだけでなく、得られるトナー粒子野形状が不定形であるため、得られるトナーの摩擦帯電性や粉体流動性が悪化する。これが $6\mu\text{m}$ 程度以下の小粒径トナーを実用化する上での大きな問題点である。

【0015】トナーの小粒径化による粉体流動性の低下は、トナーの粒子形状を球形化することにより大きく改善でき、本発明が対象とする $2\sim 6\mu\text{m}$ の小粒径トナーでは平均円形度(粒子投影面積と同じ面積の円の周長)/(粒子投影像の周長)で定義される円形度の平均値)0.98以上が必要であることを見いだした。この平均円形度は、トナー粒子のSEM(走査型電子顕微鏡)写真を撮影し、それを測定し計算することなどによっても求めることができるが、東亜医用電子(株)製フロー式粒子像分析装置FPIP-1000を使用すると

4

容易に得られ、本発明ではこの装置を使用した。

【0016】小粒径化による帯電性の悪化は、含有する着色剤やその他の添加物(通常ワックスや帯電制御剤など)の一部がトナー粒子表面に露出すること起因するものと本発明者らは推察した。即ち、着色剤等の含有率(重量%)が同じであっても、小粒径化によりトナー粒子の表面積が増大し、トナー粒子表面に露出する着色剤等の比率が増大し、その結果、トナー粒子表面の組成が大きく変化し、トナー粒子の摩擦帯電性能が大きく変わり、制御が難しくなるわけである。

【0017】トナーを小粒径化しても摩擦帯電性能を良好に保持するには、着色剤等がトナー粒子表面に露出しないようにすること、即ち着色剤等がトナー粒子に内包されるトナー構造にすることが有効であることを本発明者らは見いだした。

【0018】トナー粒子表面に着色剤や帯電制御剤(CA)、ワックス等が露出していないことは、例えば粒子の断面をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察することにより容易に判定できる。より具体的には、トナー粒子を樹脂包埋しマイクロトームで切断した断面を、必要ならば酸化ルテニウム等で染色して、TEMで観察すると、着色剤等が粒子に内包されてほぼ均一に分散していることは明瞭に分かる。

【0019】また、トナー粒子の粒度分布も帯電性能に大きな影響を与えるが、知見として、特に本発明が対象とする小粒径カラートナーでは普通サイズ( $7\sim 13\mu\text{m}$ 程度)のカラートナーよりも厳しい粒度分布のシャープさが要求されることがわかった。即ち、本発明の対象である体積平均粒径が $2\sim 6\mu\text{m}$ の粉体カラートナーに於いては、コールターマルチサイザーによる測定で、50%体積粒径/50%個数粒径が1.25以下、特に好ましくは1.20以下で、かつ84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.25以下の粒度分布を有することが良好な帯電性を発現し、カブリの無い高品質な印刷画像を得るために重要な要件であることを見いだした。

【0020】さらに、本発明者らはトナーに添加して使用する無機酸化物微粒子の種類や量を適切に選択することによっても、更に小粒径カラートナーの摩擦帯電性および粉体流動性を向上することができることを見いだした。本発明に使用できる無機酸化物微粒子としては、例えばシリカ(酸化珪素)、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化マグネシウムなどが挙げられる。これらは単独使用でも二種以上の併用でもよい。

【0021】これらの内でも、一次粒子径が $5\sim 50\text{nm}$ 程度の疎水性処理されたシリカが特に好適であり、またシリカは、必要に応じて他の無機酸化物微粒子と併せて使用することも好適である。トナー用の疎水性シリカは多数市販されており、それらの中から選択して使用するのが実用上好都合である。

【0022】無機酸化物微粒子の添加量としては、粉体カラートナーの使用目的によって異なるが、一般的にトナー粒径の小さいもの程、添加量を多くすることが好ましい。本発明の2〜6 $\mu$ mトナー粒子では、粒子(C)に対し次式で示される量を外添するのが好適である。

【0023】

【式2】

$$3.5714X^{-0.9942} \leq Y \leq 31.399X^{-0.9477}$$

〔式中、Xは粒子(C)の50%体積粒径( $\mu$ m)、Yは粒子(C)に対する外添量(重量%)。〕

【0024】これらの外添は、ヘンシェルミキサーやハイブリダイザーなどを用いて公知慣用の方法で行えばよい。

【0025】本発明のカラートナーに使用される着色剤(A)としては、特に制限はなく、従来、電子写真用トナー等で使用されてきた有彩色着色剤を用いることができ、顔料が好ましく、以下のようなものが例示できる。

【0026】黄色顔料としては、例えば、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、チタン黄、ナフトールイエローS、ハンザイエロー10G、ハンザイエロー5G、ハンザイエローG、ハンザイエローGR、ハンザイエローA、ハンザイエローRN、ハンザイエローR、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、パーマネントイエローNCG、バルカンファーストイエロー5G、バルカンファーストイエローR、キノリンイエローレーキ、アンスラゲンイエロー6GL、パーマネントイエローFGL、パーマネントイエローH10G、パーマネントイエローHR、アンスラピリミジンイエロー、その他イソインドリノンイエロー、クロモフタルイエロー、ノボパールイエローH2G、縮合アゾイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー等が挙げられる。

【0027】赤色顔料としては、例えば、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、インダスレンブリリアントオレンジGK、ベンジジンオレンジG、パーマネントレッド4R、パーマネントレッドBL、パーマネントレッドF5RK、リゾールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、ブリリアントカーミン3B、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、パーマネントカーミンFBB、ベリノンオレンジ、イソインドリノンオレンジ、アンスアンスロンオレンジ、ピランスロンオレンジ、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ、キナクリドンスカーレット、ベリレンレッド等が挙げられる。

【0028】青色顔料としては、例えば、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコ

ックブルーレーキ、ファナトーンブルー6G、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、銅フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーRS、インダスレンブルーBC、インジコ等が挙げられる。

【0029】現状の粉体トナーによって印刷された画像のトナー層の厚みは、平版印刷インキなどによって印刷された画像のインキ層の厚みに比べて非常に厚くなっているが、粉体トナーを小粒径化すると、一般的に印刷紙のトナー層が薄くなる。従って、本発明が対象とする2〜6 $\mu$ mという小粒径トナーで十分な印刷画像濃度を得るには、普通サイズ(7 $\mu$ m〜13 $\mu$ m程度)のトナーよりも高い着色剤濃度にすることが不可欠である。本発明の体積平均粒径が2〜6 $\mu$ mのカラートナーでは、結着用樹脂(B)と着色剤(A)の合計重量に対し、着色剤(A)を5重量%以上含有させる必要があり、好ましくは5〜20重量%含有させるのが特に好適である。

【0030】本発明の着色剤等がトナー粒子に内包された2〜6 $\mu$ mの小粒径球形カラートナーは、理論的には、粉砕法で作った不定形の粒子を樹脂で表面処理するなどして球形化することによっても得ることは可能であるが、製造の容易さやコスト等から、重合法や乳化法などのような湿式法によって作るのが实际的であり好適である。とりわけ、乳化法は、結着用樹脂の種類を幅広く変えても粒度分布の良好な球形着色粒子が形成でき、また顔料濃度のアップが容易であることなどから、本発明のカラートナーの製法として特に好適である。

【0031】乳化法による本発明の粒子(C)の作り方は次のようである。着色剤と非水溶性の結着用樹脂を必須成分とする有機溶媒溶液と、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色樹脂粒子を形成後、有機溶媒を除去し、水性媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出し、必要あれば分級を行って粒度分布を整え、粒子(C)を作る。

【0032】結着用樹脂の溶解および着色剤等の分散のために用いられる前記有機溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、石油エーテルなどの炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、などが挙げられ、これらの二種以上を混合して用いてもよい。

【0033】前記結着用樹脂としては、上記有機溶媒に可溶であればよく、特に限定はないが、それ自体では水性媒体に分散せず乳化剤または分散安定剤を用いて初め

で水性媒体に分散しうる非水溶性樹脂と、それ自体で水性媒体に分散しうる、「自己水分散性」を有する非水溶性樹脂とがある。

【0034】この様なトナー用の非水溶性樹脂としては、例えばスチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂あるいはエポキシ系樹脂などがある。中でも、スチレン系モノマーと(メタ)アクリル酸エステルを必須成分として重合された、いわゆるスチレン(メタ)アクリル樹脂が好適である。本発明において、(メタ)アクリルには、メタアクリルとアクリルとを包含する。

【0035】前記樹脂としては、重量平均分子量として3000~300000、かつDSC(示差走査熱量計)測定において、ガラス転移温度(Tg)が50~100℃であるものが好適である。

【0036】前記結着用樹脂の内、自己水分散性樹脂とは、中和によりアニオン型となりうる官能基を含有した樹脂で、それら親水性となりうる官能基の一部または全部が塩基で中和された、水性媒体の作用下で、乳化剤または分散安定剤を用いることなく安定した水分散体を形成できる樹脂をいう。

【0037】中和により親水性基となりうる官能基としては、例えば、カルボキシル基、燐酸基、スルホン酸基などのいわゆる酸性基が挙げられる。これら官能基を含有する樹脂としては、スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂などが挙げられる。この様な中でも、酸性基を有するスチレン(メタ)アクリル樹脂が好適に用いられる。

【0038】本発明では、公知慣用のポリエステル系樹脂が使用できるが、それは多価アルコールと、多塩基酸又はそのエステル形成性誘導体とを反応させたものが使用できる。

【0039】本発明で用いるのに好適なポリエステル樹脂は、溶剤の存在下もしくは非存在下において原料の多塩基酸と多価アルコールとを触媒の存在下に脱水重縮合を行って製造できる。多塩基酸の一部は、そのエステル形成性誘導体のひとつである、そのメチルエステル化物を使用して脱メタノール重縮合を行ってもよい。

【0040】より具体的には、フタル酸の様な、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を必須成分として反応させた芳香族ポリエステル系樹脂が好ましい。乳化法には、それに用いる溶剤に可溶な結着用樹脂を用いる。

【0041】使用する多塩基酸の例としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族カルボン酸類、無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類、シクロヘキサンジカルボン酸

などの脂環式カルボン酸類が挙げられる。これらの多塩基酸を1種又は2種以上用いることができる。

【0042】使用する多価アルコールの例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリンなどの脂肪族ジオール類、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールAなどの脂環式ジオール類、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などの芳香族系ジオール類が挙げられる。これらの多価アルコールの1種又は2種以上用いることができる。

【0043】ポリエステル樹脂のガラス転移点は50~75℃であるのが好ましく、より好ましくは55~70℃である。ガラス転移点が50℃未満であるとトナーとしての耐熱凝集性が不良となり、75℃を越えると定着性が不良となるので好ましくない。

【0044】ポリエステルの酸基の含有量は、上記の多塩基酸と多価アルコールの配合比と反応率により、ポリエステルの末端のカルボキシル基を制御することによって調整することができる。あるいは多塩基酸成分として無水トリメリット酸を使用することによってポリエステルの主鎖中にカルボキシル基を有するものが得られる。ポリエステル系樹脂の酸基の含有量は、酸価として1~30mg・KOH/gが好適である。

【0045】本発明で用いるのに好適な、中和により自己水分散性となりうるアニオン型スチレン(メタ)アクリル樹脂としては、スチレン系モノマーを必須成分として、酸基を含有した(メタ)アクリル系重合性ビニル単量体類と、この酸基を含有した重合性ビニル単量体類以外の、(メタ)アクリル酸エステルに代表される重合性ビニル単量体を、ラジカル開始剤存在下でラジカル重合させて得られるものが使用できる。それを得るための重合反応は、溶液重合でも、懸濁、乳化重合でも適宜利用できる。

【0046】こうした酸基含有(メタ)アクリル系重合性単量体類としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチルなどが挙げられる。

【0047】酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体類としては、例えば、スチレン系モノマー(芳香族ビニルモノマー)類として、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、 $\alpha$ -ブチルスチレンもしくはクロルスチレンがある。

【0048】アクリル酸エステル類としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 $n$ -アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 $n$ -ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシ

ル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシルもしくはアクリル酸ドデシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、アルファクロルアクリル酸メチルが挙げられる。

【0049】メタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-クロロエチル、メタクリル酸フェニル、アルファクロルメタクリル酸メチルが挙げられる。

【0050】また、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物等を挙げることができる。

【0051】また、中和により自己水分散性となりうる樹脂を得るに際し、溶液重合の場合には、汎用の有機溶剤を使用できる。具体的には、例えばトルエン、キシレンもしくはベンゼンの如き、各種の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノールの如き、各種のアルコール類；セロソルブもしくはカルビトールの如き、各種のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如き、各種のケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如き、各種のエステル類；またはブチルセロソルブアセテートの如き、各種のエーテルエステル類などの、いわゆる不活性溶剤である。

【0052】また、使用する重合開始剤としては、公知慣用の各種の有機過酸化化合物系の開始剤、アゾ系の開始剤が使用できる。具体的には、例えばベンゾイルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ト-ブチルヒドロパーオキサイド、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸化化合物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物が挙げられる。

【0053】中和により親水性基となりうるカルボキシ基含有アニオン型樹脂のカルボキシル基の含有量は、特に制限されるものではないが、スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂および好適なスチレン(メタ)アクリル樹脂においては、好ましくは酸価30~150である。

【0054】これらに用いられる中和剤としては、特に限定はないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリ

ウム、アンモニアなどの無機アルカリや、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミンなどの有機塩基が挙げられる。

【0055】結着用樹脂である非水溶性樹脂として、前記した様なそれ自体で水に分散しない、即ち自己水分散性を有しない非水溶性樹脂を用いる場合には、樹脂溶液及び/又はそれと混合する水性媒体(水性媒体とは、水または水を主成分とした液媒体をいう)に、乳化剤及び/又は分散安定剤を添加して用いることが必要である。

【0056】その分散安定剤としては、水溶性高分子化合物が好ましく、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。また乳化剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル等のノニオン系、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン系、或いはカチオン系の各種界面活性剤が挙げられる。勿論、乳化剤の2種以上を併用してもよいし、分散安定剤の2種以上を併用してもよいし、乳化剤と分散安定剤とを併用してもよいが、分散安定剤を主体にして乳化剤を併用するのが一般的である。

【0057】この場合、乳化剤や分散安定剤を用いる場合には、その水性媒体中における濃度は、0.5~3重量%程度となる様にするのが適当である。

【0058】更に、前述した中和することにより自己水分散性となりうる樹脂を使用する場合であっても、必要であれば、本発明の効果を損なわない限りにおいて、少量の乳化剤及び/又は分散安定剤を使用してもよい。

【0059】本発明が対象とする球形着色樹脂粒子には、必要に応じて、含金属アゾ化合物やサリチル酸系金属錯体等の帯電制御剤(CCA)や、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、パラフィンワックスなどのワックス類(離型剤)、さらにシリコンオイル等の添加剤を、結着用樹脂に対し0.1~10重量%程度添加してもよい。

【0060】これらの添加剤や前記着色剤の添加については、結着用樹脂の有機溶媒溶液にこれらを添加後、ボールミルや連続式ビーズミルのような一般的な混合・分散機を用いて十分に粉砕・混合させるなどの方法でよい。

【0061】この様にして乳化により得られた球形着色樹脂粒子の分散液は、蒸留等の手段により先ず有機溶媒を除去してから、水性分散液を濾過等の手段で濾別して、粒子を乾燥することにより、原体粒子を得る。乳化剤や分散安定剤を用いて得た着色樹脂微粒子は、より十分に洗浄して用いることが好ましい。

【0062】勿論、結着用樹脂として、中和によりアニオン性の親水性基となる、酸性基を有する非水溶性樹脂を塩基性の中和剤で中和して得た自己水分散性樹脂を用いて樹脂微粒子を本発明で得る場合においては、有機溶剤を予め除去した後、例えば塩酸、硫酸、磷酸、酢酸、



硫酸などの酸性の中和剤で、微粒子表面の、塩基性化合物でもって中和されて得られた親水性基をもとの官能基に戻す逆中和処理を行い、微粒子そのものの親水性をより低下させてから、水を除去して汙別乾燥するという方法を採用することが好ましい。

【0063】前記乾燥は、公知慣用の方法がいずれも採用できるが、例えばトナー粒子が熱融着や凝集しない温度で、常圧下又は減圧下で乾燥してもよいし、凍結乾燥するという方法も挙げられる。また、スプレードライヤー等を用いて、水性媒体からのトナー粒子の分離と乾燥とを同時に行うという方法もある。特に、トナー粒子が熱融着や凝集しない温度で加熱しながら、減圧下で、粉体を攪拌して乾燥するのが効率的で好ましい。

【0064】粒子(C)の粒度分布を整えるために、粗大粒子や微細粒子を除去するための分級が必要な場合には、トナー用等に市販されている一般的な乾式分級機を用いて公知慣用の方法で行ってもよいし、粒径による沈降性の違いを利用して、球形着色粒子の水スラリーを遠心分離機を用いて分級する方法で行ってもよい。また、粗大粒子の除去は、球形着色粒子の水スラリーをフィルターを使って汙過することによっても効率的に行える。

【0065】本発明である、重合法による粒子(C)の作り方は次のようである。着色剤を分散させた重合性モノマーを、液媒体中で重合させて球形着色樹脂粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出し、必要あれば分級を行って粒度分布を整え、粒子(C)を得る。

【0066】具体的には、例えば分散安定剤や乳化剤の存在下に、着色剤と、結着剤樹脂を形成しうる反応性モノマーとを液媒体中に懸濁もしくは乳化分散させ、重合開始剤の存在下、攪拌しながら、ラジカル重合によるポリマー化反応を行って、球形の、結着剤樹脂中に着色剤を内包したトナー粒子の水分散液を得ることができる。

【0067】上記したラジカル重合性単量体としては、具体的には、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオンビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸デシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、エチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノアクリレート、テトラメチレンエーテルグリコールモノアクリレート等のグリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケト

ン、ビニルヘキシルケトン、ビニルプロピニルケトン等のビニルケトン類等のアクリルモノマーが挙げられ、これらは、それぞれ単独で、もしくは二種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0068】前記した結着剤樹脂を構成する単量体組成は、重合体のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が50~80℃となる様に調製される。

【0069】必要に応じて、少量の、2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する反応性モノマーをそれに併用しても良い。2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する反応性モノマーとしては、例えばブタジエン、イソプレン等の共役ジエン、ジビニルベンゼン、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0070】尚、こうしたポリマー樹脂を得るのに使用される重合開始剤としては、勿論、通常の油溶性又は水溶性のものが使用できるが、例えば過酸化ベンゾイル、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*tert*-ブチルペルオキシドもしくは2-エチルヘキサノエートの如き、各種の過酸化物；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスイソバレロニトリルの如き、各種のアゾ化合物などが挙げることができる。

【0071】懸濁重合に際しては、重合に用いる液媒体に不溶かつ単量体可溶の重合開始剤を必須として選択して用い、乳化重合に際しては、水溶性重合開始剤を必須として選択して使用される。重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、全反応性モノマー(総単量体)重量100重量部当たり、0.01~5重量部である。

【0072】重合によって形成される結着剤樹脂は、重合条件等により任意に調製することができるが、重量平均分子量として、10,000~500,000となる様にするのが好ましい。

【0073】本トナー粒子における着色剤や帯電制御剤、ワックスなどは、前記乳化法トナーの場合と同様で、公知慣用のものを用いることができる。

【0074】懸濁重合時に使用できる、前記分散安定剤としては、一般的には、水溶性高分子化合物が用いられ、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースガム、ラムザンガム等が挙げられる。

【0075】さらには水不溶性で粒径が0.01~5 $\mu$ mの無機微粉末も、懸濁分散安定剤として使用でき、例えばリン酸三カルシウム、タルク、ベントナイト、カオリン、酸化チタン、アルミナ、亜鉛華、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性ケイ酸マグネシウム、水酸化チタン、水酸化第二鉄、硫酸バリウム、シリカ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等が挙げられ

る。

【0076】これらは分散安定剤は、単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよい。その使用量は、全反応性モノマー100重量部当たり、通常0.1～10重量部である。

【0077】乳化重合に使用できる前記乳化剤としては、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルジフェニルオキサイドジスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等の非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。これらは単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよい。その使用量は、全反応性モノマー100重量部当たり、通常0.01～5重量部である。

【0078】懸濁重合に当たって、分散安定剤に乳化剤を一部併用してもよいし、乳化重合に当たって、乳化剤に分散安定剤を一部併用してもよい。また、上記分散安定剤や乳化剤に代えて、自己乳化性エポキシ樹脂や自己乳化性ポリウレタン樹脂を用いることもできる。

【0079】重合性単量体、着色剤、分散安定剤及び前記単量体不溶の液媒体、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤を同時に加えて、攪拌して単量体液滴を重合してもよいが、重合性単量体及び着色剤を、例えばボールミルやコロイドミル等で、予め十分に混合して、次いでそれを重合開始剤、分散安定剤を含む前記液媒体に加えて、例えばホモジナイザー、ロータースター式ミキサー、スタティックミキサー等により攪拌を行い、重合性単量体を必須とする単量体液滴を液媒体中に懸濁させ、攪拌を続けながら、所定の粒子径のトナー粒子が形成されるまで重合を行うことが好ましい。

【0080】このような重合を行うに当たって使用できる液媒体としては、蒸留水、イオン交換水等の水の他、例えばトルエン、キシレンもしくはベンゼンの如き、各種の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノールの如き、各種のアルコール類；セロソルブもしくはカルピトールの如き、各種のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如き、各種のケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如き、各種のエステル類；またはブチルセロソルブアセテートの如き、各種のエーテルエステル類などが挙げられる。

【0081】尚、いずれの重合方法においても、コアシェル重合処方、パワーフィード重合処方、グラフト重合処方を採用することにより、粒子の化学構造・層構造等に変化をつけることもできる。上記各発明の各懸濁重合法及び乳化重合法における、反応条件は、特に制限されるものではなく、いずれの方法においても、通常室温～80℃で、15分～24時間である。

【0082】この様にして得られた球形着色樹脂粒子の

分散液は、液媒体を除去し、乾燥することにより、容易に球形着色樹脂粒子の粉体を得ることができる。尚、前記分散液中の分散安定剤や乳化剤を除去するために、洗浄を繰り返すことが好ましい。液媒体除去・乾燥工程を実施するに当たっては、球形着色樹脂粒子を分別後、該粒子が融着しない温度で熱風乾燥したり、凍結乾燥を行うこともできるし、スプレードライヤー等で液媒体除去と乾燥を同時に行う様にしてもよい。乾燥は、減圧下でトナー粒子を攪拌しながら加熱乾燥するのが効率的である。

【0083】粒子(C)の粒度分布を整えるために、必要あれば乳化法トナーの場合と同様な分級操作を行う。

【0084】この様にして得られた本発明のトナーは、磁性1成分現像法、非磁性1成分現像法等の静電荷現像1成分現像法にも、同2成分現像法のいずれにも使用できる。2成分現像の場合には、本発明の粉体トナーとキャリアとを組み合わせる。キャリアとしては、例えばフェライト、マグネタイトや、これらをシリコン樹脂やフッ素樹脂等で被覆した樹脂被覆キャリア等を用いることが出来る。静電荷現像2成分現像法においては、通常、キャリア100重量部当たり、トナーを3～10部となる様に用いられる。

【0085】

【発明の実施形態】本発明は、以下の実施形態を含む。  
1. 着色剤(A)と結着用樹脂(B)を必須成分とする平均円形度(粒子投影面積と同じ面積の円の周長)/(粒子投影像の周長)で定義される円形度の平均値が0.98以上の粒子(C)で、着色剤(A)の含有量が結着用樹脂(B)と着色剤(A)との合計重量に対し5重量%以上であることを特徴とする、体積平均粒径が2～6μmである粉体カラートナー。

【0086】2. 50%体積粒径/50%個数粒径が1.25以下で、かつ84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.25以下という粒度分布を有し、着色剤(A)が結着用樹脂(B)に内包されている前記1記載の粉体カラートナー。

【0087】3. 粒子(C)に、無機酸化物微粒子が次式で示される量だけ外添されている前記1及び2記載の粉体カラートナー。

【0088】

【式4】

$$3.5714X^{-0.9942} \leq Y \leq 31.399X^{-0.9477}$$

【0089】〔ここでXは粒子(C)の体積平均粒径(μm)、Yは粒子(C)に対する外添量(重量%)。〕

【0090】4. 結着用樹脂(B)がポリエステル樹脂で、負極性の摩擦帯電性を有する前記1、2あるいは3記載の粉体カラートナー。

【0091】5. 結着用樹脂(B)がスチレン(メタ)アクリル樹脂で、負極性の摩擦帯電性を有する前記1、

2及び3記載の粉体カートナー。

【0092】6. 粒子(C)が、着色剤(A)と非水性の結着用樹脂(B)を必須成分とする有機溶媒溶液と、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色微粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られたものである前記1、2、3、4及び5記載の粉体カートナー。

【0093】7. 粒子(C)が、着色剤(A)を分散させた重合性モノマーを、液媒体中で重合させて球形着色微粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られたものである前記1、2、3及び5記載の粉体カートナー。

【0094】

【実施例】次に、本発明を参考例、実施例および比較例により、具体的に説明をする。部および%はすべて重量基準である。

【0095】実施例 1

酸価が4mg・KOH/g、重量平均分子量が12000、ガラス転移点が61℃、100℃における熔融粘度が40000ポイズであるポリエステル樹脂1200部に、メチルエチルケトンの800部を加え、よく溶解した樹脂溶液に、フタロシアニン顔料「Ket Blue 123」(大日本インキ化学工業製)76.5部を加えて攪拌混合して十分に分散した。分散終了後、メチルエチルケトンにより、固形分含有量を50%に調整した。

【0096】次いで、この混合物の200部に、メチルエチルケトン50部、1規定アンモニア水3.5部を加え、攪拌しながら水225部を一度に添加し転相乳化させ、球形青色樹脂粒子を形成した。希釈水として水150部と、分散安定性を増すために1規定アンモニア水4部を添加した。

【0097】次いで、減圧蒸留により有機溶剤を除去し、水性分散液を得た。これに1規定塩酸水溶液を加えてPHを2.5とし、水スラリーを遠心分離機で処理して微粉を除去し、ついで水スラリーをフィルター(チッソフィルター(株)製)に通過させて粗大粒子を除去した。濾過・水洗して得られたウェットケーキを、減圧下に攪拌しながら加熱乾燥して、ポリエステル樹脂を結着用樹脂とする球形青色樹脂粒子(顔料含有率6%)の粉末を得た。

【0098】この青色樹脂粒子は、コールターカウンターによる測定で、体積平均粒子径が5.0μmで、50%体積径/50%個数径が1.11, 84%体積粒\*

アクリル酸	77	部
スチレン	600	部
アクリル酸-2-エチルヘキシル	143	部
メタクリル酸メチル	180	部
「パーブチル O」〔日本油脂(株)製〕	8	部
メチルエチルケトン	20	部

\*径/16%体積径の平方根が1.20という良好な粒度分布であった。東亜医用電子(株)製フロー式粒子像分析装置FPIP-1000を使用して測定すると平均円形度が0.990の球形であった。この粒子を樹脂包埋しミクロトームで切削した断面をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察したところ、フタロシアニン顔料は粒子に内包されて均一に分散していた。

【0099】この球形青色樹脂粒子粉体100部に、酸化チタン微粒子MT-150(テイカ製)の1.1部および疎水性シリカWacker HDK SLM50650の1.3部をヘンシェルミキサーを使用して外添し青色トナーを調製した。

【0100】実施例2

実施例1の顔料種をジスアゾ系顔料「Ket Yellow 403」(大日本インキ化学工業製)に替えて、同様な操作により球形黄色樹脂粒子(顔料含有率6%)の粉末を得た。

【0101】この黄色樹脂粒子は、体積平均粒子径が4.8μmで、50%体積径/50%個数径が1.12, 84%体積径/16%体積径の平方根が1.21という良好な粒度分布であった。また平均円形度が0.988の球形であった。この粒子の断面をTEMで観察したところ、顔料は粒子に内包されて均一に分散していた。この球形黄色樹脂粒子に、実施例1と同様な外添を施しし黄色トナーを調製した。

【0102】実施例3

実施例1の顔料をキナクリドン系顔料「Toner Magenta E-02」(ヘキストインダストリー製)90.3部に替えて、同様な操作により球形赤色樹脂粒子(顔料含有率7%)の粉末を得た。

【0103】この赤色樹脂粒子は、体積平均粒子径が5.1μmで、50%体積径/50%個数径が1.14, 84%体積径/16%体積径の平方根が1.23という良好な粒度分布であった。平均円形度が0.989の球形であった。この粒子の断面をTEMで観察したところ、顔料は粒子に内包されて均一に分散していた。この球形赤色樹脂粒子に、実施例1と同様な外添を施しし赤色トナーを調製した。

【0104】実施例 4

メチルエチルケトンの650部を反応器に入れ、加熱して80℃にしてから、以下に示されるような割合の混合物を、約2時間に亘って滴下した。その間、反応は窒素気流下で行った。

【0105】

【0106】上記した混合物の滴下終了の4時間後に、パーチルOの2部を、反応液に加え、さらに、そのうち4時間おきに、パーチルOの2部を加え、24時間のあいだ80℃に保持して反応を続行させた。反応終了後、樹脂固形分が50%となるようにメチルエチルケトンで希釈し、重量平均分子量が52,000なる共重合体の溶液を得た。これは、酸価60、ガラス転移温度70℃の、中和によりアニオン型自己水分散性となりうる樹脂のメチルエチルケトン溶液である。

【0107】この樹脂溶液の700部に対して、フタロシアニン顔料「Ket Blue 123」の22.3部を加えて、攪拌混合して分散した。

【0108】次いで、この混合物の100部に対して、1規定カセイソーダ水溶液の10部およびイソプロピルアルコールの13部を加え、攪拌しながら水の150部を滴下し転相乳化させ、球形青色樹脂粒子を形成した。

【0109】次いで、減圧蒸留により有機溶剤を除去し、水性分散液を得た。これに1規定塩酸水溶液を加えてPHを2.5とし、水スラリーを遠心分離機で処理して微粉を除去し、ついで水スラリーをフィルター（チッソフィルター（株）製）に通過させて粗大粒子を除去した。濾過・水洗して得られたウェットケーキを、減圧下に攪拌しながら加熱乾燥して、スチレンアクリル樹脂を結着用樹脂とする球形青色樹脂粒子（顔料含有率6%）の粉末を得た。

【0110】この青色樹脂粒子は、コールターカウンターによる測定で、体積平均粒子径が5.0μmで、50%体積径/50%個数径が1.10、84%体積径/16%体積径の平方根が1.21という良好な粒度分布であった。平均円形度が0.990の球形であった。この粒子を樹脂包埋シマイクロームで切削した断面をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察したところ、フタロシアニン顔料は粒子に内包されて均一に分散していた。

【0111】この球形青色樹脂粒子粉体100部に、酸化チタン微粒子MT-150（テイカ製）の1.1部および疎水性シリカWacker HDK SLM50650の1.3部をヘンシェルミキサーを使用して外添し青色トナーを調製した。

【0112】実施例 5  
実施例4におけるフタロシアニン顔料、1規定カセイソーダ水溶液の使用量を各50部、11部とする以外には、実施例4と同様な操作により、体積平均粒径が4.2μmである、スチレンアクリル樹脂を結着用樹脂とする球形青色樹脂粒子（顔料含有率12.5%）の粉末を得た。

【0113】この青色樹脂粒子は、50%体積径/50%個数径が1.09で、84%体積径/16%体積径の平方根が1.18という良好な粒度分布であった。平均円形度は0.991で、TEM観察から、フタ

ロシアニン顔料は粒子に内包されて均一に分散していた。

【0114】この球形青色樹脂粒子粉体100部に、酸化チタン微粒子MT-150（テイカ製）の1.5部および疎水性シリカWacker HDK SLM50650の1.8部をヘンシェルミキサーを使用して外添し青色トナーを調製した。

【0115】比較例 1

フタロシアニン顔料の添加量を38.3部とした以外は、実施例1と同様な操作により、体積平均粒径が5.0μm、50%体積径/50%個数径が1.09、84%体積径/16%体積径の平方根が1.18という良好な粒度分布を有する、着色剤が粒子に内包された、ワーデルの実用球形度が0.990なる、球形青色樹脂粒子（顔料含有率3%）の粉末を得た。これに実施例1と同様な外添を施し青色トナーを調製した。

【0116】比較例 2

実施例1で使用したポリエステル樹脂940部とフタロシアニン顔料「Ket Blue 123」60部を溶融混練してから、粉砕し、次いで乾式分級機を用いて分級し、体積平均粒径が5.3μm、50%体積径/50%個数径が1.34、84%体積径/16%体積径の平方根が1.32という粒度分布を有する平均円形度0.943の不定形青色樹脂粒子粉体（顔料含有率6%）を得、これに実施例1と同じ外添を施して非球形の青色トナーを調製した。

【0117】このようにして調製した7種のカラートナーの一分現像剤としての試験評価は次のように行った。市販の一分プリンター（OKIマイクロライン400）のトナーカートリッジに試作したカラートナーを充填し、現像スリーブ上のトナーの帯電性をE-SPARTアナライザー（ホソカワミクロン社製）を用いて測定し、また同プリンターで画出しを行い、その画像品質を評価した（画像濃度はマクベス濃度計を使用して測定した）。表-1参照。

【0118】また、二成分現像剤としての試験評価は次のようにして行った。試作したカラートナーをシリコン樹脂コートの方エライトキャリアー（パウダーテック社製、平均粒径50μm）と混合して二成分現像剤とし、その帯電性をE-SPARTアナライザーを用いて測定し、また市販の複写機（リコーイマジオMF-530）を用いて画出しを行い、その画像品質を評価した。表-2参照。

【0119】実施例1、2、3のトナー処方では、顔料種を変えても、一分現像・二成分現像のいずれにおいてもほぼ同一の良好な帯電性が発現され、また良好な画像が得られている。実施例4、5では、さらに樹脂種、顔料含有率を変えても同様に良好な帯電性および画像が得られている。

【0120】一方、比較例1から明らかなように、着色

剤の含有率が低いトナー処方では、帯電性は良好であるが印刷紙の画像濃度が低く実用に供するには不十分な性能である。また、比較例2のように、粉碎法で作られた小粒径トナーは、形状が非球形で、顔料の一部がトナー粒子表面に露出し、粒度分布もブロードであることか \*

\*ら、帯電性も画像品質も不良であり、実用には供し難い。

【0121】

【表1】

表-1

	一成分現像の帯電性			一成分現像の画像	
	Q/M ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/D (fC/10 $\mu\text{m}$ )	逆帯電比率 (Mass %)	カブリ	画像濃度
実施例1	-19.5	-1.8	7.6	無し	1.47
実施例2	-18.9	-1.6	9.4	無し	1.43
実施例3	-20.2	-2.1	7.0	無し	1.50
実施例4	-18.6	-1.7	8.2	無し	1.46
実施例5	-19.0	-1.8	7.9	無し	1.56
比較例1	-20.5	-1.9	7.3	無し	1.12
比較例2	-5.0	-0.8	17.5	有り	1.18

【0122】

※ ※【表2】

表-2

	二成分現像の帯電性			二成分現像の画像	
	Q/M ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/D (fC/10 $\mu\text{m}$ )	逆帯電比率 (Mass %)	カブリ	画像濃度
実施例1	-42.3	-4.6	2.8	無し	1.50
実施例2	-44.5	-4.2	3.0	無し	1.47
実施例3	-43.1	-4.9	2.1	無し	1.52
実施例4	-37.8	-3.9	3.3	無し	1.48
実施例5	-38.5	-4.0	3.1	無し	1.56
比較例1	-41.8	-4.0	2.6	無し	1.16
比較例2	-24.8	-2.1	14.7	有り	1.26

【0123】

★を特定範囲となる様にしたので、小粒径カラートナーで

【発明の効果】本発明では、平均円形度と着色剤含有量★50 あっても、帯電性や、画像濃度、解像度に優れるという

2 1

格別顕著な効果を奏する。さらに粒径分布をより狭くしたものは、前記効果の他、カブリも極めて少なくなるといふ副次的効果も付加される。

【 0 1 2 4 】 従って、本発明は、一成分現像剤あるいは

2 2

二成分現像剤として用いて、良好な摩擦帯電性を発現して高濃度で高品質な画像形成能を有する、体積平均粒径が 2 ~ 6  $\mu$  m という小粒径の粉体カートナーの処方を提供する。

---

フロントページの続き

( 51 ) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9 / 0 8

3 8 1

3 8 4

( 72 ) 発明者 糸谷 一男

埼玉県蕨市錦町 2 - 7 - 2 4

( 72 ) 発明者 吉田 政博

東京都葛飾区西新小岩 4 - 4 0 - 2 0